

PAT-NO: JP02003176197A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003176197 A
TITLE: SINGLE CRYSTAL GROWING VESSEL

PUBN-DATE: June 24, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**
MACHIDA, YUICHI N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**
TOKYO DENPA CO LTD N/A

APPL-NO: JP2001374686

APPL-DATE: December 7, 2001

INT-CL (IPC): C30B007/10 , C30B029/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single crystal growing vessel for growing a ZnO signal crystal at a low cost.

SOLUTION: The single crystal growing vessel is composed of an autoclave 2 and an inner cylinder vessel 10 which is accommodated in the autoclave 2. The inner cylinder vessel 10 is constituted by forming a plated layer of platinum 34 at the inner side of stainless steel 33. Thereby, the amount of platinum 34 used for preparing the inner cylinder vessel 10 is drastically reduced to reduce the cost thereof.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-176197
(P2003-176197A)

(43)公開日 平成15年6月24日(2003.6.24)

(51) Int.Cl.
C 30 B 7/10
29/16

識別記号

F I
C 3 0 B 7/10
29/16

テ-マコ-ト[°](参考)
4G077

審査請求 替請求 請求項の数 7 OJ (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-374686(P2001-374686)

(71) 出願人 000220664
東京電波株式会社
東京都大田区中央5丁目6番11号

(72) 発明者 町田 雄一
東京都大田区中央5丁目6番11号 東京電
波株式会社内

(74) 代理人 100086841
弁理士 脇 篤夫 (外1名)

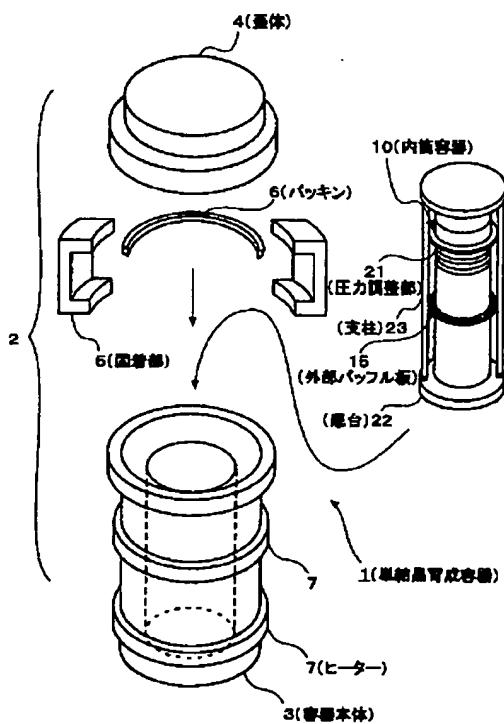
Fターム(参考) 4G077 AA02 BB07 CB03 EA02 EA03
EG02 HA12 KA11 KA12

(54) [発明の名称] 单結晶育成容器

(57) 【要約】

【課題】 ZnO 単結晶を育成する単結晶育成容器を安価に提供すること。

【解決手段】 オートクレーブ2と、このオートクレーブ2に収容される内筒容器10からなり、内筒容器10をステンレス鋼33の内面側に白金34の被膜層を形成して構成するようにした。これにより、内筒容器10に使用する白金34の量を大幅に削減して内筒容器10の低コスト化を図るようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水熱合成法により単結晶を育成する単結晶育成容器において、

所要以上の温度と圧力に耐えられる第1の容器と、上記第1の容器内に収容可能な第2の容器とから成り、上記第2の容器は、その内面に貴金属の被膜層が形成されていることを特徴とする単結晶育成容器。

【請求項2】 上記第2の容器は、ステンレス鋼によって形成されていることを特徴とする請求項1に記載の単結晶育成容器。

【請求項3】 上記被膜層は、上記貴金属を上記第2の容器の内面にメッキすることによって形成されることを特徴とする請求項1に記載の単結晶育成容器。

【請求項4】 上記被膜層は、上記貴金属を上記第2の容器の内面に溶射することによって形成されることを特徴とする請求項1に記載の単結晶育成容器。

【請求項5】 上記第2の容器は、ステンレス鋼と貴金属とのクラッド材によって形成され、該貴金属が被膜層とされることを特徴とする請求項1に記載の単結晶育成容器。

【請求項6】 上記第2の容器には、その内部の圧力と外部の圧力を調整する圧力調整手段が設けられていることを特徴とする請求項1に記載の単結晶育成容器。

【請求項7】 当該単結晶育成容器は、酸化亜鉛の単結晶の育成に用いることを特徴とする請求項1に記載の単結晶育成容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水熱合成法により単結晶を育成するのに好適な単結晶育成容器に関わり、特に酸化亜鉛の単結晶を育成する単結晶育成装置に用いて好適なものである。

【0002】

【従来の技術】従来から単結晶の育成を行う際には、高温高圧の系において、物質を反応させて結晶の育成を行うようにしている。このような単結晶育成方法の1つとして、例えば高温高圧の系に温度差を設け、この温度差による育成溶液の結晶溶解度の差を利用した、いわゆる水熱合成法が知られている。

【0003】図5は、従来の単結晶育成装置において単結晶の育成を行った時の様子を模式的に示した図である。この図5に示すように、従来の単結晶育成装置100では、例えば鉄を主材とした高張力鋼からなり、高温高圧に耐えられる容器(オートクレーブ)110内で単結晶の育成を行うようにしている。オートクレーブ110内は、バッフル板(対流制御板)104により、単結晶の育成に必要な育成溶液を生成する溶解領域と、単結晶を成長させる成長領域とに分けられている。

【0004】成長領域には、フレーム101に貴金属線102を取り付けた懸架ジグが設けられており、この懸

架ジグの貴金属線102に種子結晶103が吊り下げられている。また溶解領域には、単結晶の原料105が配置されている。

【0005】このように種子結晶103と原料105をそれぞれの領域に配置した後、オートクレーブ110内に原料105を溶解させる溶解液(図示していない)を充填し、オートクレーブ110をヒーター106により加熱して、オートクレーブ110内が所定の高温高圧状態となるように温度制御を行うと、溶解領域では溶解液10に原料105が溶解した育成溶液(飽和溶液)が発生する。

【0006】この時、オートクレーブ110の溶解領域(下部側)の温度を成長領域(上部側)の温度より高くなるように制御して、溶解領域と成長領域との間に温度差を与えることで、この温度差により生じる対流によって、溶解領域で発生した育成溶液が上昇し、成長領域に流れ込むことになる。成長領域は、溶解領域に比べて温度が低いため、成長領域に達した育成溶液は過飽和状態となる。この結果、成長領域と溶解領域の温度差に相当する溶解度差分の原料105が種子結晶103に析出し、成長領域の種子結晶103が成長していくことになる。

【0007】例えば、図5に示した単結晶育成装置100により水晶の単結晶を育成する場合には、溶解液として弱アルカリ性溶液を用い、オートクレーブ110内の温度を約350°C、圧力を1000気圧～1500気圧に設定するようされる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記したような水熱合成法によって単結晶を育成する際には、育成する単結晶の種類にもよるが、通常、溶解液として、水酸化ナトリウム(NaOH)、炭酸カルシウム(Na₂CO₃)、水酸化カリウム(KOH)、リン酸(H₃PO₄)などのアルカリ溶液または酸溶液が用いられる。このため、この溶解液によって、オートクレーブ110の主材である鉄が腐食し、腐食した鉄成分が育成中の単結晶に不純物として混入するという不具合があった。

【0009】このため、上記したような単結晶育成装置100によって水晶の育成を行う際には、オートクレーブ110の内面に、化合物などにより、ごく薄い保護膜を形成するなどして、オートクレーブ110の主材である鉄の腐食を防止することが考えられる。

【0010】しかしながら、この場合は、溶解液が弱酸溶液又は弱アルカリ溶液の時は有効であるものの、溶解液が強酸溶液又は強アルカリ溶液の時はオートクレーブ110の内壁面の保護が十分でなく、オートクレーブ110の腐食を防止することが困難であった。このため、溶解液として強酸溶液又は強アルカリ溶液を用いる酸化亜鉛(ZnO)や方解石(炭酸カルシウム:CaCO₃)などの単結晶を育成した場合には、腐食した鉄成

分が育成中の単結晶に混入するという不具合を解消することができなかった。

【0011】また、例えばオートクレーブ110の内面を、白金などによりコーティングして、オートクレーブ110の腐食を防止することも考えられる。しかしながら、オートクレーブ110の内面に直接白金をコーティングした場合は、オートクレーブ110の主材である鉄と貴金属との熱膨張係数が異なるなどの要因により、コーティングした貴金属が剥がれ易く、剥がれたところが腐食して育成中の単結晶に混入することがあり、問題の解決には至らないものであった。

【0012】そこで、上記したような問題を解決する1つの手段として、貴金属により形成した内筒容器を、オートクレーブ110内に独立して設置し、この内筒容器内で単結晶の育成を行うことが考えられる。このようにすれば、溶解液に強酸又は強アルカリ溶液を用いても、育成中の単結晶に不純物が混入するのを防止することができる。

【0013】しかしながら、白金は極めて高価であり、内筒容器を白金により形成する場合は、その作製に費用がかかるため、内筒容器を用いて、例えば工業用途に利用可能なサイズ（例えば20mm以上）の単結晶を量産（育成）するには、内筒容器の形状を大型化すると、その作製費用が極めて高くなるという問題がある。また、内筒容器の形状の大型化するにあたっては、その機械的強度を確保するために、内筒容器を肉厚にする必要があるため、使用する白金の量が増加し、この点からも作製費用が大幅に増加するという問題がある。つまり、内筒容器内で単結晶の育成を行う場合は内筒容器のコストをいかに削減するかが重要になる。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は上記したような点を鑑みてなされたものであり、本発明の水熱合成法により単結晶を育成する単結晶育成容器は、所要以上の温度と圧力に耐えられる第1の容器と、この第1の容器内に収容可能な第2の容器とから成る。そして、第2の容器は、その内面に貴金属のメッキを施して形成するようにした。

【0015】本発明によれば、第1の容器に収容して使用される第2の容器の内面に貴金属の被膜層を形成するように構成することで、第2の容器に使用する貴金属を削減して第2の容器の低コスト化を図るようにした。が可能になる。

【0016】

【発明の実施の形態】先ず、図1、図2を用いて、本発明の実施の形態としての単結晶育成容器の構造を説明する。なお、本実施の形態では、酸化亜鉛（ZnO）の単結晶を育成するのに好適な単結晶育成容器の構造を例に挙げて説明する。図1には、本実施の形態としての単結晶育成容器の分解斜視図が示されている。図1に示すよ

うに、本実施の形態の単結晶育成容器1は、少なくとも、水熱合成法により酸化亜鉛（ZnO）の単結晶を育成する際に与えられる温度と圧力に耐えられる第1の容器（オートクレーブ）2と、このオートクレーブ2の内部に収容可能な第2の容器（内筒容器）10とからなる。

【0017】オートクレーブ2は、例えば鉄を主材とした高張力鋼などにより形成された容器本体3と蓋体4とからなり、パッキン6を挟んで容器本体3に蓋体4を被せて、固着部5、5により固着することで、その内部を気密状態に保つことができるようになっている。また、容器本体3の外周には、その内部を加熱するためのヒーター7、7が取り付けられている。

【0018】内筒容器10は、その内部が空洞になっている例えば円柱状の容器であり、支柱23、23により支持された底台22の上に載置されている。また、内筒容器10には、その内部と外部と圧力差の均衡を図るために圧力調整部21が設けられていると共に、その外周囲に複数の開口孔（図では円孔）が形成されたリング状の外部バッフル板15が取り付けられている。なお、圧力調整部21と外部バッフル板15については後述する。

【0019】図2は、上記図1に示した内筒容器10の構造を説明するための断面図である。この図2に示すように、内筒容器10もまた内筒本体31と内筒蓋体32からなり、その内部を気密状態に保つことができるようになっている。そして、本実施の形態では、拡大して示すように、内筒容器10をステンレス鋼33により形成することで、その強度を確保したうえで、ステンレス鋼33によって形成されている内筒容器10の内面全体を白金34などの貴金属によって覆うようにしている。つまり、本実施の形態では、従来のように、内筒容器全体を白金によって形成するのではなく、ステンレス鋼33によって形成した内筒容器10の内面側を覆うように白金34の被膜層を形成するようにした点に特徴がある。

【0020】これは、鉄を主材とした高張力鋼に対して白金をコーティングする場合に比べて、ステンレス鋼に白金をコーティングしたほうが白金34が剥がれにくくことによるものとされる。このため、本実施の形態では、内筒容器10をステンレス鋼33により形成し、このステンレス鋼33の内面側を覆うように、電解メッキにより白金（Pt）34の被膜層を形成するようにした。

【0021】なお、ステンレス鋼33の内面に白金34の被膜層を電解メッキにより形成する際には、実際にはステンレス鋼33によって形成した内筒容器10にニッケルメッキなどを施した後、白金34のメッキを施すようになされる。また、内筒容器10の材質は、必ずしもステンレス鋼33に限定されるものではなく、各種単結晶の育成する際の所要の高温高圧条件の下で、その表面に

形成した白金34の被膜層が剥がれることのない金属材料であれば他の金属によって形成することも可能である。

【0022】従って、このように内筒容器10を作製すれば、白金34は内筒容器10の内面側だけに使用すればよいため、従来のように内筒容器全体を白金34により形成する場合に比べて使用する白金34の量を大幅に削減することが可能になる。すなわち 極めて安価に不純物の混入がない単結晶育成容器を作製することが可能になる。

【0023】この場合、内筒容器10の強度はステンレス鋼33により得られるので、内筒容器10の大型化した場合でも白金34の使用量はそれほど変わらないので、大幅なコストアップなしに内筒容器の大型化を実現することができる。よって、本実施の形態の単結晶育成容器を用いて、工業用途に利用可能なサイズのZnO単結晶の育成を行うようにすれば、単結晶育成容器の作製費用の削減効果は非常に大きいものとされる。

【0024】なお、本実施の形態では、電界メッキによりステンレス鋼33の内面に白金34の被膜層を形成するようにしているが、これはあくまでも一例であり、例えば溶融メッキや蒸着メッキによって白金34の被膜層を形成したり、あるいは、ステンレス鋼33の内面に、溶融状態に加熱した白金34の粉末または粒子を吹き付ける溶射によって被膜層を形成することも可能である。

【0025】また、例えば内筒容器10をステンレス鋼33と白金34との合板（クラッド材）を用いて形成することも可能である。この場合はクラッド材の白金34側が内面側となるように内筒容器10を形成すれば良い。つまり、クラッド材の白金面が内筒容器10の内面側を覆う被膜層となるように内筒容器10を形成すれば良い。

【0026】さらに、本実施の形態では、ステンレス鋼33の内面に、白金34の被膜層を形成する場合を例に挙げたが、例えば金(Au)、銀(Ag)、タンタル(Ta)などの白金族元素からなる貴金属であれば、何れの貴金属も用いることが可能である。

【0027】図3は、図1に示した単結晶育成容器を用いて構成した単結晶育成装置20においてZnO単結晶の育成を行った場合の様子を模式的に示した図である。この図3に示す単結晶育成装置20では、オートクレープ2に収容された内筒容器10の内部でZnO単結晶の育成が行われる。内筒容器10の内部は、バッフル板14により、単結晶の育成に必要な育成用液41を生成する溶解領域と単結晶を成長させる成長領域とに分けられている。

【0028】この場合、内筒容器10の成長領域（上部側）には、フレーム11に貴金属線（白金線）12を取り付けた懸架ジグが設けられており、この懸架ジグの貴金属線12に種子結晶13が吊り下げられている。また

内筒容器10の溶解領域（下部側）には、酸化亜鉛の原料16が配置されている。

【0029】また、このような内筒容器10の内部には、例えば水酸化ナトリウム(NaOH)、炭酸カルシウム(Na₂CO₃)、水酸化カリウム(KOH)などの強アルカリ溶液が所定の充填率で注入されていると共に、オートクレープ2と内筒容器10との間に伝熱のために、例えば純水などの伝熱溶液42が所定の充填率で注入されている。

10 【0030】オートクレープ2の外周には、ヒーター7,7···が取り付けられており、このヒーター7,7···により、オートクレープ2を加熱して、内筒容器10内を所定の高温高圧状態に保つようしている。なお、図示していないが、実際にはオートクレープ2に圧力計や熱電対を取り付けるなどして、オートクレープ2内の温度及び圧力が、所定温度及び圧力となるように、温度制御装置によりヒーター7,7···の温度を制御して、内筒容器10内を所定の高温高圧状態に保つようしている。

20 【0031】バッフル板14は、複数の孔（図では円孔）が形成されており、この孔の数、つまり開口面積により、溶解領域から成長領域への対流量を制御するようしている。

【0032】従って、このような単結晶育成装置20では、オートクレープ2をヒーター7,7···により加熱して、内筒容器10内が所定の高温高圧状態となるよう温度制御を行うと、溶解領域では溶解液に原料16が溶解した育成溶液（飽和溶液）31が発生する。

【0033】この時、内筒容器10の下部（溶解領域）側の温度を上部（成長領域）の温度より高くなるように制御して、溶解領域と成長領域との間に温度差を与えることで、この温度差により生じる対流によって、溶解領域で発生した育成用液41が上昇して成長領域に流れることになる。成長領域は溶解領域に比べて温度が低いため、成長領域に達した育成用液41は過飽和状態になる。よって、成長領域では、溶解領域との温度差に相当する溶解度差分の原料16が種子結晶13に析出し、種子結晶13が成長していくことになる。

【0034】例えば上記した単結晶育成装置20によつてZnO単結晶を育成する場合は、内筒容器10内の成長領域の温度を330～360℃、その圧力を600～800kg/cm²、成長領域と溶解領域との温度差を10～30℃の温度範囲内となるように制御すると、品質の良いZnO単結晶を育成することができる。

【0035】また本実施の形態の単結晶育成装置20では、図1に示したように、内筒容器10の外側に外部バッフル板15が設けられている。これは例えば外部バッフル板15が無いものとすると、オートクレープ2と内筒容器10間の熱対流が内筒容器10の外側全領域にわたって発生し、内部バッフル板14により内筒容器10

内の熱対流を制御して、成長領域と溶解領域間に温度差を得るようにもしても、内筒容器10の外側の熱対流により、内筒容器10内の領域間で所定の温度差が得られなくなり、結果的に結晶育成が効果的に行われないという不都合が生じる。

【0036】そこで、本実施の形態では、内筒容器10に外部バッフル板15を設け、この外部バッフル板15により内筒容器10の外側の対流も制限することで、内筒容器10内の領域間において、種子結晶13の成長に必要な温度差が確実に得られるようにしている。このとき、外部バッフル板15は、内部バッフル板14と同じ高さ位置に設けると、内筒容器10内の領域間の温度差が確実に得ることができる。また、1枚の外部バッフル板15により、確実な温度差が得られない場合には、複数の外部バッフル板15を取り付けるようにしてもよい。

【0037】さらに本実施の形態の単結晶育成装置20では、内筒容器10の一部を、圧力調整部21として機能させるために、内筒容器10の一部をじやばら状に構成して、内筒容器10の内外圧差に応じて、内筒容器10を上下方向に伸縮可能に構成している。このようにすれば、圧力調整部21の上下方向の伸縮によって、内筒容器10の内部圧力と外部圧力の均衡を図ることができるので、内筒容器10の内外圧力差によって内筒容器10が変形するのを防止することができる。

【0038】図3は、圧力調整部21による圧力調整の様子を模式的に示した図である。例えば内筒容器10の内部圧力が、外部圧力より高い場合は、図4(a)に示されているように、内筒容器10の内圧によって圧力調整部21のじやばら状の部分が伸びることで、内筒容器10内の圧力は低く、オートクレーブ2内の圧力が高くなり、内筒容器10の内部圧力と外部圧力との均衡を図ることができる。

【0039】これに対して、内筒容器10の外部圧力が、その内部圧力より高い場合は、図4(b)に示されているように、内筒容器10にかかる外圧によって圧力調整部21のじやばら状の部分が縮むことで、内筒容器10内の圧力は高く、オートクレーブ2内の圧力が低くなり、内筒容器10の内部圧力と外部圧力との均衡を図ることができる。

【0040】従って、このような本実施の形態の単結晶育成容器1を用いて単結晶育成装置20を構成すれば、内筒容器10内に充填した溶解液(強アルカリ溶液)の充填率と、オートクレーブ2内に充填した伝熱溶液の充填率との違いや、伝熱溶液の動的変化によって発生する内筒容器10の内外圧力差を吸収することが可能になる。これにより、内筒容器10は内外圧力差によって変形することなく、安定した単結晶の育成を行うことができるようになる。

【0041】また、本実施の形態の単結晶育成装置20

では、白金34などの貴金属によってメッキを施した内筒容器10内で単結晶の育成を行なうようにしているため、育成する酸化亜鉛(ZnO)の単結晶に不純物が混入するといったこともない。さらに、この場合は、溶解液である強アルカリ溶液を内筒容器10内に密閉封入することができるので、この溶解液によってオートクレーブ2の内壁(鉄)がほとんど腐食することなく、オートクレーブ2が劣化するのも防止することができる。

【0042】なお、本実施の形態では、内筒容器10の一部をじやばら状に構成した圧力調整部21を内筒本体31に設け、内筒容器10の内外圧差に応じて、内筒容器10を上下方向に伸縮させることで、内筒容器10の内外圧力差の均衡を図るようにしているが、これはあくまでも一例であり、圧力調整部21の構成は各種考えられるものである。例えば内筒容器10を径方向に伸縮させるような圧力調整部21を内筒本体31に設けるようにしてもよい。また例えば内筒容器10の内筒蓋体32に、圧力調整部21として、例ベローズや圧力調整室などを設けることも可能である。

【0043】さらに本実施の形態では、単結晶育成容器1を用いた単結晶育成装置20によって、ZnO単結晶を育成する場合を例に挙げて説明したが、これはあくまでも一例であり、例えばリン酸(H₃PO₄)などの弱酸又は弱アルカリ溶液を用いてZnO単結晶以外の各種単結晶、例えば水晶の単結晶を水熱合成法により育成する単結晶育成装置にも適用することができる。

【0044】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水熱合成法により単結晶を育成する単結晶育成容器は、所要以上の温度と圧力に耐えられる第1の容器と、第1の容器内に収容可能な第2の容器とから成り、この第2の容器は、その内面に貴金属の被膜層を形成することで、第2の容器に使用する貴金属を大幅に低減することが可能になる。これにより、例えば工業用途に利用可能な大型サイズの単結晶を育成する単結晶育成容器を形成する際の作製費用を大幅に低減することができる。

【0045】例えば第2の容器をステンレス鋼によって形成し、その内面を白金などの貴金属により被膜層を形成すれば、第2の容器は強酸溶液又は強アルカリ溶液によつても腐食することができないので、本発明の単結晶育成容器を利用した単結晶育成装置によって不純物のない酸化亜鉛の単結晶を育成することが可能になる。またこの場合、強酸溶液又は強アルカリ溶液によって第1の容器の腐食も防止することができるので、第1の容器の劣化も防止すること可能になるという利点もある。

【0046】また本発明では、第2の容器に、その内部の圧力と外部の圧力を調整する圧力調整手段を設けるようにしているため、第2の容器が内外圧力差によって変形することなく、第2の容器内で安定した単結晶の育成を行うことが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態としての単結晶育成容器の分解斜視図である。

【図2】図1に示した単結晶育成容器の断面図である。

【図3】図1に示した単結晶育成容器により構成した単結晶育成装置において単結晶の育成を行った場合の様子を模式的に示した図である。

【図4】圧力調整機構の動作を模式的に示した図である。

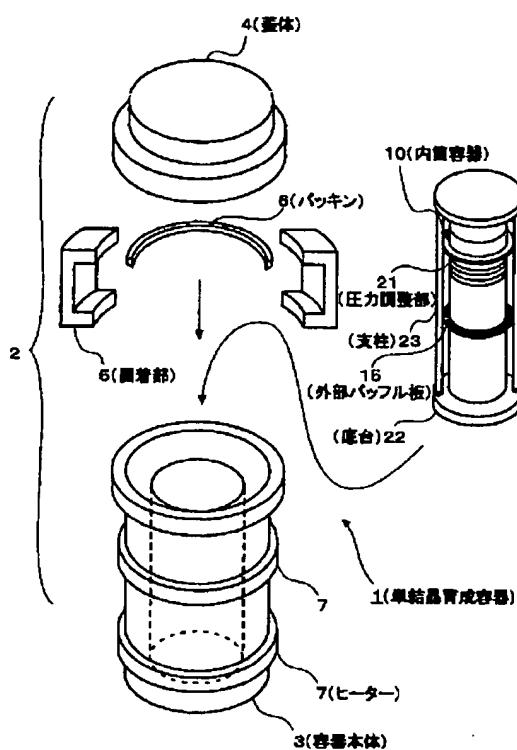
【図5】従来の単結晶育成装置において単結晶の育成を行った時の様子を模式的に示した図である。

行った時の様子を模式的に示した図である。

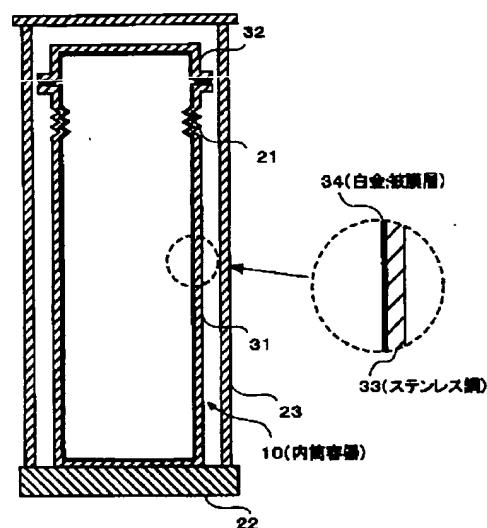
【符号の説明】

1 単結晶育成容器、2 オートクレーブ、3 容器本体、4 蓋体、5 固着部、6 パッキン、7 ヒーター、10 内筒容器、11 フレーム、12 白金線、13 種子結晶、14 内部バッフル板、15 外部バッフル板、16 原料、20 単結晶育成装置、21 圧力調整部、22 底台、23 支柱、31 内筒本体、32 内筒蓋体、33 ステンレス鋼、34 白金 (Pt)、41 育成溶液、42 伝熱溶液

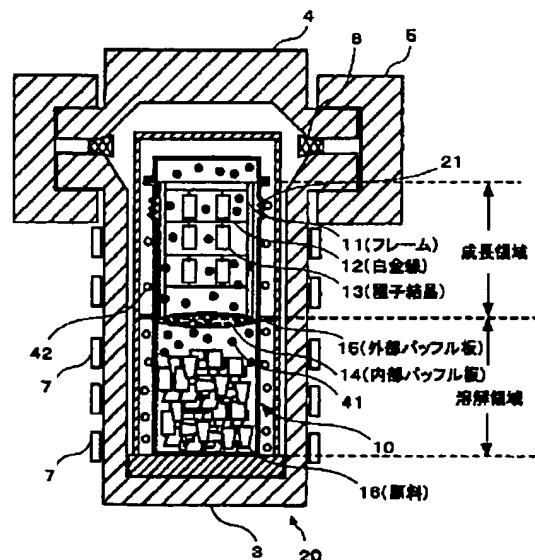
【図1】



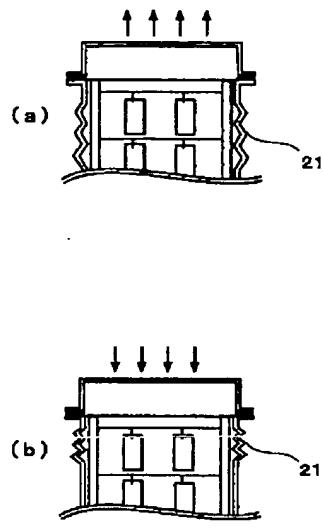
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

